

REFRACTORY FOR CASTING USING MAGNESIA-BASED COARSE GRAIN

Patent number: JP10025167
Publication date: 1998-01-27
Inventor: FURUTA KAZUHIRO; KAWASE YOSHIAKI; SAKAKI SUMIO; MATSUI TAIJIRO
Applicant: KUROSAKI REFRACTORIES CO.; NIPPON STEEL CORP
Classification:
- international: C04B35/66; B22D11/10; B22D41/02; C21C7/10
- european: C04B28/06; C04B35/66
Application number: JP19960178279 19960708
Priority number(s): JP19960178279 19960708

Abstract of JP10025167

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent an alumina-magnesia-based or an alumina-spinel-magnesia-based refractory for casting from deteriorating in resistance to slag wetting property and spalling resistance and corrosion resistance in a part used under the severe conditions, e.g. slag line.

SOLUTION: This refractory for casting is obtained by using magnesia-based coarse grains having 10-50 mm particle diameter in an amount of 40-100wt.% by outer percentage in addition to a mixed material of 3-20wt.% magnesia clinker having <0.21mm particle diameter and >=95% MgO content, 0.2-3wt.% amorphous silica, 3-15wt.% alumina cement as a binder and the balance of alumina or a combination of alumina with a spinel raw material.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-25167

(43)公開日 平成10年(1998)1月27日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/66			C 0 4 B 35/66	T B D
B 2 2 D 11/10 41/02	3 1 0		B 2 2 D 11/10 41/02	3 1 0 J A
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願平8-178279		(71)出願人	000170716 黒崎窯業株式会社 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
(22)出願日	平成8年(1996)7月8日		(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
			(72)発明者	古田 和浩 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎窯業株式会社不定形事業部八幡不定形 工場内
			(74)代理人	弁理士 小堀 益 (外1名)
			最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 マグネシア質粗粒を用いた流し込み施工用耐火物

(57)【要約】

【課題】 アルミナーマグネシア質あるいはアルミナースピネル-マグネシア質流し込み施工用耐火物の耐スラグ浸潤性及び耐スポーリング性と、スラグライン等における過酷な条件部位での耐食性の劣化を防止。

【解決手段】 粒径0.21mm未満でMgO含有量95重量%以上のマグネシアクリンカーを3~20重量%と、非晶質シリカ0.2~3重量%と、結合剤としてアルミナセメント3~15重量%と、残部がアルミナまたはアルミナとスピネル原料の組合せである混合材料に対し、粒径10~50mmのマグネシア質粗粒を外掛けで40~100重量%用いた流し込み施工用耐火物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径0.21mm未満でMgO含有量95重量%以上のマグネシアクリンカーを3～20重量%と、非晶質シリカ0.2～3重量%と、アルミナセメント3～15重量%と、残部がアルミナ原料である混合材料に対し、粒径10～50mmのマグネシア質粗粒を外掛けで40～100重量%用いた流し込み施工用耐火物。

【請求項2】 粒径0.21mm未満でMgO含有量95重量%以上のマグネシアクリンカーを3～20重量%と、非晶質シリカ0.2～3重量%と、アルミナセメント3～15重量%と、残部はアルミナ原料1に対しスピネル原料の比率が1～0.05で構成した混合材料に対し、粒径10～50mmのマグネシア質粗粒を外掛けで40～100重量%用いた流し込み施工用耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、取鍋内張り、DH用又はRH用の浸漬管、タンディッシュ用母材等の、溶銃あるいは溶鋼スラグと接触する部分に適用できる流し込み施工用耐火物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、精錬技術の向上から、高級鋼種が精錬されるようになり、溶鋼温度の上昇、さらに滞湯時間の延長等により、処理条件は益々過酷になってきており、従来の高アルミナ質、マグネシア質、ろう石—ジルコン質等の材質では耐食性、耐スポーリング性、容積安定性の点で対応できなくなり、スピネル質が適用されるようになった。スピネルクリンカーの特性は、例えば、熱膨張係数が小さいことやスラグ浸潤抵抗性の大きいことであり、耐食性、耐スポーリング性及び容積安定性等に優れ、その上、熱的スポーリング性やスラグ浸潤に起因する亀裂や剥離を抑える点にも優れている。

【0003】そのスピネルクリンカーを使用した例として、特開昭60-60985号公報にある、スピネル—アルミナ質の不定形耐火物、さらには、特開平3-23275号公報に開示されるようなスピネル—アルミナ—マグネシア質の流し込み用耐火物が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前者においては、操業条件が過酷な場合には、溶損量が極端に大きくなる欠点がある。そこで、後者の場合、スピネルクリンカーとマグネシアクリンカーを併用することで耐食性向上の効果を耐スラグ浸潤性や耐スポーリング性を劣化させることなく改善しようとするものであるが、スラグライン等の更に過酷な条件の部位で使用されると、やはり溶損量が大きくなる現象が見られた。

【0005】本発明は、耐スラグ浸潤性及び耐スポーリング性並びにスラグライン等における過酷な条件部位での耐食性の劣化を防止することができるアルミナ—マグ

ネシア質又はアルミナ—スピネル—マグネシア質流し込み施工用耐火物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の流し込み施工用耐火物は、粒径0.21mm未満でMgO含有量95重量%以上のマグネシアクリンカーを3～20重量%と、非晶質シリカ0.2～3重量%と、結合剤としてアルミナセメント3～15重量%と、残部がアルミナ又はアルミナとスピネル原料との組合せである混合材料に対し、粒径10～50mmのマグネシア質粗粒を外掛けで40～100重量%用いる。

【0007】アルミナ原料の使用はマグネシアクリンカーと反応して正スピネルとなるために重要であり、前記混合材料に対しマグネシア質粗粒を使用するのは、マグネシア質であることによる高塩基性度スラグに対する耐食性向上効果を生かし、粒度を粗くすることでマトリックスとなる混合材料との反応を抑え、骨材としての耐食性向上効果を得るためである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のマトリックス部をみると、マグネシアクリンカーのMgO含有量を95重量%以上としたのは、フラックス成分の混入を極力少なくし、低融物の生成を抑制するためである。粒径を0.21mm未満としたのは、0.21mm以上になると、アルミナ原料と反応して生成するスピネル生成速度が小となること及び微細なスピネルを生成しないことから、耐火物の緻密化効果が得られない。なお、マグネシアクリンカーの粒度は0.075mmの粒度域であればより好ましい。

【0009】また、マグネシアクリンカーの使用量は、3～20重量%の範囲が好適である。これは、3重量%より少ないとスピネル生成量が少ないために組織の緻密化が図れないことから、耐食性、耐スラグ浸潤性の向上効果が不十分であり、20重量%を越えるとスピネル生成が過多となり、膨張による組織劣化を伴うこととなる。

【0010】非晶質シリカの使用は、液相生成によるスピネル生成反応速度の促進、及び耐消化性の改善にあるが、0.2重量%より少ないとその効果が十分に得られず、3重量%を越えると、液相生成量が増大し、耐食性等の耐火物特性を劣化させる。

【0011】結合剤としてのアルミナセメントの使用量は、3～15重量%であり、3重量%より少ないと強度発現が十分でなく、15重量%以内とするのは、液相生成量が増大することを抑えるためである。

【0012】アルミナ原料として、焼結アルミナ、電融アルミナ、仮焼アルミナ等のクリンカーで Al_2O_3 含有量が80重量%以上であるものが好ましい。なお、粒径0.075mmの粒度域のものをアルミナ原料の量の30重量%以内で使用することが好ましく、正スピネル生

成に貢献する。

【0013】また、スピネル原料は、焼結スピネル、電融スピネル等の不純物の少ないクリンカーをFeO含有スラグに対する耐食性向上のために使用できる。なお、スピネル原料中のMgO含有量はX線回折でスピネル成分として検出されるもの全てを指しており、成分量的な制約は特にない。

【0014】これらの原料は、93.8～62重量%の範囲内でアルミナ単独若しくはスピネルと組み合わせて使用することができるが、この量が多すぎると他の材料の特性が得られず、少ないと他の材料の使用量を増やすことになり低融点鉱物の生成が大となる。その中で、スピネル原料の併用は耐食性が向上するものの、スラグ浸潤が増大することから構造的スポーリングに劣るようになることも考慮して、アルミナ原料1に対し1～0.05の比率で含有させることができる。

【0015】また、前記混合物のマトリックス部に対し、外掛けで40～100重量%のマグネシア質粗粒を使用する。このマグネシア質粗粒の原料は、骨材としての耐食性を得るために、MgO量を50重量%以上含有する、焼結マグネシア、電融マグネシア、天然マグネシア、マグネシアれんが屑等が使用でき、40重量%より少ないと耐食性の向上効果がなく、100重量%を越えると、材料自体の流動性を得るために添加水分が増加し、強度が低下する。そして、その粒径が10mmより小さいと骨材としての耐食性を向上させる効果がなく、50mmを越えると材料が大き過ぎるため流動性に問題が

生じる。なお、この粒度域で10～30mmのものを使用すると耐食性の点においてより効果的である。

【0016】その他に、耐火物の作業性付与のため、縮合リン酸アルカリ類、ポリカルボン酸、ナトリウム塩等の分散剤や、材料特性に影響を与えない範囲で、少量の粘土や、耐爆裂性改善のために金属粉を添加することができる。

【0017】

【実施例】表1に本発明の実施例、表2に比較例を示す。

【0018】各比較測定は以下の方法によって行った。

【0019】耐食性テストは、CaO/SiO₂=3.1、T. Fe=11.7%のスラグを使用し、80×100×230mmの試料を1650°Cの温度で1時間保持し、それを8回繰り返す回転侵食法により、侵食量、スラグ浸潤量を測定した。

【0020】曲げ強さは、40×40×160mmの試料を作成し、JIS-R2213の基準に従い、110°Cで24時間乾燥後と、1500°Cで3時間焼成後測定、また、同時にJIS-R2208によって線変化率を測定した。

【0021】消化テストは、乾燥後の材料の亀裂の有無を知るために、オートクレーブにより5atm×3時間煮沸した後の重量増加率によって測定した。

【0022】

【表1】

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
原料重量%	マグネシアクリンカー0.21mm未満	10	10	10	5	20	10	10	10	10	15	15	3
	アルミナ原料	82	82	41	87	72	82.5	80	86	74	60	60	88.8
	スピネル原料	-	-	41	-	-	-	-	-	-	10	10	5
	非晶質シリカ	1	1	1	1	1	0.5	3	1	1	0.2	0.2	0.2
	アルミナセメント	7	7	7	7	7	7	7	3	15	14.8	14.8	3
	マグネシア粗粒*	+50	+70	+50	+50	+50	+50	+50	+50	+50	+100	+40	+60
物性値	添加水分(重量%)*	+6.0	+6.3	+6.1	+6.0	+6.2	+6.4	+5.8	+6.3	+5.8	+6.5	+6.0	+6.5
	回転侵食テスト**												
	浸食量	3	2	2	4	2	4	5	2	6	1	4	4
	スラグ浸潤量	7	7	6	7	8	7	6	7	4	8	6	5
	合計溶損量(mm)	(10)	(9)	(8)	(11)	(10)	(11)	(11)	(9)	(10)	(9)	(10)	(9)
	110°C×24H												
	曲げ強さ(MPa)	7.8	7.6	7.4	6.9	8.1	7.0	8.0	6.6	9.0	7.2	6.9	6.3
	1500°C×3H												
	曲げ強さ(MPa)	33.0	31.5	32.0	33.0	21.5	30.5	34.2	29.6	37.1	28.4	29.9	28.7
	線変化率(%)	+1.63	+1.77	+1.60	+1.34	+1.99	+1.77	+1.54	+1.54	+1.81	+1.88	+1.64	+1.55
	消化テスト***												
	重量増加率(%)	+0.10	+0.15	+0.11	+0.08	+0.19	+0.14	+0.02	+0.08	+0.18	+0.19	+0.14	+0.10

* : 原料部分のマグネシア質粗粒(粒径10～30mm使用)、および水は外掛けで(+)表示する。

** : 1650°C×1H×8回、CaO/SiO₂=3.1、T. Fe=11.7%スラグ

*** : オートクレーブ 5atm×3H

実施例1及び2は、マトリックス部のマグネシアクリン

カーを10重量%、非晶質シリカ1重量%、アルミナセ

メント7重量%、残部がアルミナ原料に対し、マグネシア質粗粒を外掛けでそれぞれ50重量%と70重量%を使用した。耐食性、耐スラグ浸潤性に優れ、乾燥及び焼成後の強度も十分に発現しており、重量変化率も+0.1%と+0.15%を示し耐消化性に優れている。

【0023】実施例3は実施例1のアルミナ原料の半量をスピネル原料に置換した例であり、耐食性の向上が見られた。以下の実施例4～9も本実施例と同様にマグネシア質粗粒は外掛けで50重量%として、マトリックス部の各材料の使用量を規制数値に合わせて変化させたものである。

【0024】実施例4及び5は、マグネシアクリンカーの量を5重量%と20重量%にした例で、耐食性はマグネシア使用量が増えるときよくなるもののあまり差はないが、1500℃における強度はやや低下する。

【0025】実施例6は、非晶質シリカを0.5重量%に減らした例であり、110℃×24時間後の強度は若干低下するものの、耐食性、耐スラグ浸潤性は良好であった。

【0026】実施例7は、非晶質シリカを3重量%に増量した例であり、耐食性、耐スラグ浸潤性の劣化は少なく、強度、耐消化性が向上する。

【0027】実施例8は、アルミナセメントを3重量%使用した例であり、実施例6と同様に110℃×24

時間後の強度が若干低下するが、耐食性、耐スラグ浸潤性に優れる。

【0028】実施例9は、アルミナセメントを15重量%使用した例であり、耐食性、耐スラグ浸潤性の劣化は少ない。

【0029】実施例10、11は、マトリックス部のマグネシアクリンカーを15重量%、アルミナ原料は60重量%で、非晶質シリカを0.2重量%まで少なくし、アルミナセメントを14.8重量%と多めに、スピネル原料を10重量%に、マグネシア質粗粒を100重量%と40重量%使用した例であり、耐食性、耐スラグ浸潤性に優れ、乾燥および焼成後の強度も十分に発現しており、重量増加率も問題のない範囲であり、耐消化性も優れている。

【0030】実施例12は、マトリックス部の非晶質シリカを0.2重量%、アルミナセメントを3重量%、マグネシアクリンカーを3重量%まで少なくし、スピネル原料を5重量%に、マグネシア質粗粒を60重量%使用した例であり、耐食性、耐スラグ浸潤性に優れ、乾燥及び焼成後の強度も十分に発現しており、重量増加も問題のない範囲であり、耐消化性にも優れている。

【0031】

【表2】

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料重量%	マグネシアクリンカー0.21mm未満	10	10	10	2	30	10	10	10	10	15
	アルミナ原料	82	82	82	90	62	82.9	78	88	69	10
	スピネル原料	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60
	非晶質シリカ	1	1	1	1	1	0.1	5	1	1	0.2
	アルミナセメント	7	7	7	7	7	7	7	1	20	14.8
	マグネシア粗粒*	-	+20	+140	+50	+50	+50	+50	+50	+50	+50
	添加水分(重量%)*	+7.0	+5.8	+8.0	+5.9	+6.2	+6.0	+5.4	+6.4	+6.2	+6.0
物性値	回転浸食テスト**										
	浸食量	14	12	4	16	20	3	19	4	16	5
	スラグ浸潤量	6	8	10	5	3	8	4	7	5	22
	合計溶損量(mm)	(20)	(20)	(14)	(20)	(23)	(11)	(23)	(11)	(21)	(27)
	110℃×24H										
	曲げ強さ(MPa)	9.0	8.1	2.2	9.2	8.4	6.4	10.2	4.1	12.3	7.2
	1500℃×3H										
	曲げ強さ(MPa)	36.0	34.6	10.8	37.8	21.4	29.4	42.6	19.2	41.2	31.6
	線変化率(%)	+1.70	+1.77	+3.00	+0.56	+4.12	+1.53	+0.23	+1.62	+1.02	+1.53
	消化テスト***										
	重量増加率(%)	+0.08	+0.08	+0.56	+0.05	+1.00	+1.02	+0.02	+0.12	+0.55	+0.11

* : 原料部分のマグネシア質粗粒(粒径10~30mm使用)、および水は外掛けで(+)表示する。

** : 1650℃×1H×8回、CaO/SiO₂=3.1、T.F_g=11.7%スラグ

*** : オートクレープ 5atm×3H

比較例1は、実施例1の混合物にマグネシア質粗粒を使用しなかった例であり、耐食性において劣っている。

【0032】比較例2及び3は、比較例1をベースにそれぞれ20重量%と140重量%使用した例であり、比

較例2では耐食性の向上は見られず、使用量が過多の比較例3では、スラグ浸潤量が厚くなる傾向があり、また、110℃×24時間での強度低下が著しく、残存線変化率も大きくなり、耐消化性も劣っている。

【0033】比較例4は、マトリックス部のマグネシアクリンカーを2重量%使用した例であり、微粉のMgO成分が少ないためスピネル生成量の不足により、耐食性は悪く、また、1500°C×3時間後の残存線変化率も小さい。

【0034】比較例5は、マグネシアクリンカーを30重量%使用したが、スピネル生成量が過多となり、スラグ侵食により耐食性が一段と低下した。

【0035】比較例6及び7は、非晶質シリカをそれぞれ0.1と5重量%使用した例であり、比較例6の耐食性及びスラグ浸潤性は特に問題ないが、1500°C×3時間後の強度劣化と、重量増加率が上がり、耐消化性にも問題がある。比較例7は非晶質シリカが多いため、 $Al_2O_3-MgO-SiO_2$ 系の低融物の増大によりスラグ侵食による耐食性が低下した。

【0036】比較例8及び9は、アルミナセメントの量を1と20重量%にした例である。比較例8は耐食性、スラグ浸潤性には問題はないが強度が弱くなる結果を示

した。また、比較例9は強度的には問題はないが、スラグ侵食が大きく耐食性に低下が見られた。

【0037】比較例10は、スピネル原料を60重量%使用した例である。浸食量は小さいものの、スラグ浸潤量が大きく、トータル溶損量は大きくなる傾向を示している。

【0038】なお、重量増加率が+0.30を越える場合には、材料中に亀裂が発生する場合が多い。

【0039】

【発明の効果】本発明の流し込み施工用耐火物は、アルミナ-マグネシア質又はアルミナ-スピネル-マグネシア質材料とマグネシア質粗粒とを組み合わせることにより、スラグライン等における過酷な条件部位での耐食性が大幅に向上した。また、マグネシアクリンカーの粒度と各原料の使用量を調整することにより耐スラグ浸潤性、耐スポーリング性が向上した。更に、施工強度も向上した。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C 21 C 7/10

識別記号 庁内整理番号

F I
C 21 C 7/10

技術表示箇所

C

(72)発明者 川瀬 義明
福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
黒崎窯業株式会社不定形事業部八幡不定形
工場内

(72)発明者 榊 澄生
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 新日
本製鐵株式会社八幡製鐵所内
(72)発明者 松井 泰次郎
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 新日
本製鐵株式会社八幡製鐵所内